

02.7.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 8月22日

出願番号  
Application Number: 特願2003-298724  
[ST. 10/C]: [JP2003-298724]

出願人  
Applicant(s): 日本ゼオン株式会社  
株式会社トクヤマ

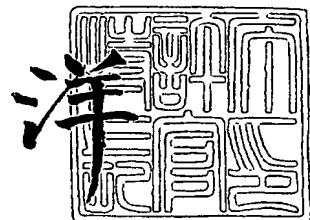
RECD. 26 AUG 2004
WIPO PCT

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



**【書類名】** 特許願  
**【整理番号】** P030234  
**【提出日】** 平成15年 8月22日  
**【あて先】** 特許庁長官殿  
**【国際特許分類】** C08J 3/00  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6番 1号 日本ゼオン株式会社内  
 【氏名】 深堀 隆彦  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6番 1号 日本ゼオン株式会社内  
 【氏名】 千野 吉宏  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6番 1号 日本ゼオン株式会社内  
 【氏名】 引田 和浩  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6番 1号 日本ゼオン株式会社内  
 【氏名】 唐渡 豪  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 山口県周南市御影町 1番 1号 株式会社トクヤマ内  
 【氏名】 渡辺 一孝  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 山口県周南市御影町 1番 1号 株式会社トクヤマ内  
 【氏名】 谷田部 修  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 山口県周南市御影町 1番 1号 株式会社トクヤマ内  
 【氏名】 徳永 伸二  
**【特許出願人】**  
 【識別番号】 000229117  
 【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社  
**【特許出願人】**  
 【識別番号】 000003182  
 【氏名又は名称】 株式会社トクヤマ  
**【代理人】**  
 【識別番号】 100097180  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 前田 均  
**【代理人】**  
 【識別番号】 100099900  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 西出 真吾  
**【選任した代理人】**  
 【識別番号】 100111419  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 大倉 宏一郎  
**【選任した代理人】**  
 【識別番号】 100117927  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 佐藤 美樹

**【手数料の表示】**

【予納台帳番号】 043339  
【納付金額】 21,000円

**【提出物件の目録】**

【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0010863

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

ゴムラテックスとシリカとの混合物を共凝固して得られるシリカ含有ゴム組成物クラムの、スラリー又は含水物を押出機に供給し、押出機バレルの内圧をクラム押出方向に漸次上昇させつつ、前記押出機内で前記クラムの脱水を行う工程を含むシリカ含有ゴム組成物の製造方法。

【請求項 2】

ゴムラテックスとシリカとの混合物を共凝固して得られるシリカ含有ゴム組成物クラムの、スラリー又は含水物を押出機に供給し、押出機バレルの内圧を通常運転時よりも一時的に高い状態を経過させて、前記押出機内で前記クラムの脱水を行うことを特徴とするシリカ含有ゴム組成物の製造方法。

【請求項 3】

前記押出機の運転の初期、あるいは途中において、前記押出機のクラム吐出口の一部又は全部を一時的に閉塞させることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のシリカ含有ゴム組成物の製造方法。

【請求項 4】

押出機内に充填剤を充填させてクラム吐出口の一部又は全部を閉塞させる請求項 3 記載のシリカ含有ゴム組成物の製造方法。

【請求項 5】

前記充填剤が、ゴム、樹脂及び冰の少なくともいずれかを含む請求項 4 記載のシリカ含有ゴム組成物の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】シリカ含有ゴム組成物の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリカ含有ゴム組成物の製造方法に関し、詳しくは、耐摩耗性及び低燃費性等に優れ、タイヤトレッド用として好適なシリカ含有ゴム組成物の好適な製造方法に関する。

【背景の技術】

【0002】

従来から、ゴムの補強用充填材として、カーボンブラックやシリカが広く使用されており、一般的には、バンパリーミキサー、ニーダー等の混練装置を用いてゴムに配合する乾式法が広く採用されている。近年、シリカを充填したゴム組成物は、カーボンブラックを充填したゴム組成物と比較して、自由に着色できしかも環境汚染性が少なく、耐引裂性に優れるばかりでなく、低燃費性と高グリップ性の両立が可能となることが見出され、タイヤトレッド用ゴム材料として注目されている。しかしながら、シリカは通常、表面がシラノール基に覆われ自己凝集力が強いためにゴムとの親和性に乏しく、ゴム中に良好に分散させることは困難であった。

【0003】

そこで、ジエン系ゴムへのシリカの分散性を高めるために、ジエン系ゴムラテックスとシリカスラリーとを混合し、ゴムをシリカと共に凝固させるいわゆる湿式法によるシリカ含有ジエン系ゴム組成物の製造方法が提案されている。例えば、ジエン系ゴムラテックスとシリカスラリーとを均一混合させるのに、アルキルトリメチルアンモニウム塩等のカチオン性有機界面活性剤やカチオン性高分子などのカチオン性物質を用いる方法等が開示されている（特許文献1、2）。

【0004】

しかし、これらの方法によればジエン系ゴム中へのシリカの分散は乾式法による混練混合に比べ良好にはなるものの、その後の脱水、乾燥工程に膨大なエネルギーを要し、また、得られたジエン系ゴム組成物のシリカによる補強効果等が十分ではなかった。

【0005】

【特許文献1】米国特許第4,482,657号公報

【特許文献2】特開2001-213971号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、シリカによる補強効果が大きいシリカ含有ゴム組成物を、低エネルギーで工業的に有利に製造する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者等は、上記技術課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、ゴムラテックスとシリカの水分散液とを共凝固して得られるシリカ含有ゴム組成物クラムを、押出機を用いて特定の方法で脱水し、乾燥することにより、シリカの分散性に優れ、シリカによる補強効果の大きいシリカ含有ゴム組成物が低エネルギーで得られること、及び、これを用いて成形したタイヤの低燃費性や湿潤路面でのグリップ性が向上することを見出し、本知見に基づいて本発明を完成させるに至った。

【0008】

かくして本発明によれば、以下の発明1～4が提供される。

1. ゴムラテックスとシリカとの混合物を共凝固して得られるシリカ含有ゴム組成物クラムの、スラリー又は含水物を押出機に供給し、押出機バレルの内圧をクラム押出方向に漸次上昇させつつ、前記押出機内で前記クラムの脱水を行う工程を含むシリカ含有ゴム組成物の製造方法。.

2. ゴムラテックスとシリカとの混合物を共凝固して得られるシリカ含有ゴム組成物クラムの、スラリー又は含水物を押出機に供給し、押出機バレルの内圧を通常運転時よりも一時的に高い状態を経過させて、前記押出機内で前記クラムの脱水を行うことを特徴とするシリカ含有ゴム組成物の製造方法。

3. 前記押出機の運転の初期、あるいは途中において、押出機のクラム吐出口の一部又は全部を一時的に閉塞させる上記1または2記載のシリカ含有ゴム組成物の製造方法。

4. 押出機内に充填剤を充填させてクラム吐出口の一部又は全部を閉塞させる上記3記載のシリカ含有ゴム組成物の製造方法。

5. 前記充填剤が、ゴム、樹脂及び氷の少なくともいずれかを含む上記4記載のシリカ含有ゴム組成物の製造方法。

#### 【発明の効果】

##### 【0009】

本発明によれば、シリカの分散性に優れ、シリカによる補強効果が大きいシリカ含有ゴム組成物が、低エネルギーで効率よく得られる。そして、このシリカ含有ゴム組成物を用いてタイヤ用トレッドを成形することにより、低燃費性及び湿潤路面でのグリップ性に優れるタイヤを提供することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0010】

本発明のシリカ含有ゴム組成物の製造方法は、ゴムラテックスとシリカとの混合物を共凝固して得られるシリカ含有ゴム組成物クラムの、スラリー又は含水物を押出機に供給し、押出機バレルの内圧をクラム押出方向に漸次上昇させつつ、前記押出機内で前記クラムの脱水を行う工程を含むことを特徴とする。

##### 【0011】

上記ゴムラテックスに用いられるゴムは、目的とする用途に応じて適宜選択すればよく、具体的には、天然ゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、アクリルニトリル-ブタジエン共重合ゴム、スチレン-ブタジエン-イソブレン共重合ゴム、ブタジエン-イソブレン共重合ゴム、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合ゴムなどのジェン系ゴム；クロロブレンゴム；ブチルゴム；アクリルゴムなどが挙げられる。これらのゴムは、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシリル基、アミノ基、エポキシ基等を有していてもよい。これらのゴムは、単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの中でも、天然ゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン共重合ゴムなどのジェン系ゴムが好ましい。

##### 【0012】

これらのゴムは、乳化重合法、溶液重合法、懸濁重合法、気相重合法等の方法により、それぞれ、ラテックス、有機溶媒溶液、スラリー、固体状で得ることができ、ラテックスで得られるもの以外は、転相法や粉碎～再溶解等によりラテックスにして用いることができる。これらの中でも、シリカの分散性を高めるために、乳化重合法で得られるラテックスを用いることが好ましい。

##### 【0013】

本発明において用いられるシリカは特に制限されない。例えば、一般的に四塩化珪素を酸水素炎中で燃焼させて得られる乾式シリカ、珪酸アルカリを酸で中和することによって得られる湿式シリカ、テトラメトキシシランやテトラエトキシシラン等の珪素のアルコキシドを酸性あるいはアルカリ性の含水有機溶媒中で加水分解することによって得られるゾル-ゲル法シリカ、珪酸アルカリ水溶液を電気透析により脱アルカリすることによって得られるコロイダルシリカなどを用いることができる。これらのシリカは、単独でも、2種以上を組み合わせても使用できる。本発明においては、生産性に優れる湿式シリカが好ましく、その中でも特にゲルを経ないで得られる沈降シリカが好ましい。

##### 【0014】

上記シリカは、セチルトリメチルアンモニウムプロマイド(CTAB)の吸着により測定した比表面積が、 $40 \sim 230 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるのが好ましく、 $50 \sim 180 \text{ m}^2 / \text{g}$

gであるのがより好ましく、 $60 \sim 120 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるのが最も好ましい。

また、上記シリカは、窒素の吸着法により測定した比表面積（S<sub>B E T</sub>）が $50 \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるのが好ましく、 $60 \sim 190 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるのがより好ましく、 $70 \sim 140 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるのが最も好ましい。

さらに、上記シリカは、ジブチルフタレート吸油量（以下、単に吸油量という）が $100 \sim 250 \text{ ml}/100 \text{ g}$ であるのが好ましく、 $110 \sim 210 \text{ ml}/100 \text{ g}$ であるのがより好ましく、 $120 \sim 180 \text{ ml}/100 \text{ g}$ であるのが最も好ましい。

#### 【0015】

本発明においては、上記の比表面積及び吸油量を有するシリカを用いた場合、得られるシリカ含有ゴム組成物が引張強度や架橋成形物の耐摩耗性などに優れるため、タイヤとして使用した場合のシリカによる補強効果や低燃費性に優れる。

さらに、シリカの平均粒子径は特に限定されず、目的とする用途を勘案して適宜決定すればよい。一般的には、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。上記平均粒子径を $0.1 \mu\text{m}$ 以上にすることにより、シリカの自己凝集性による分散不良を防ぐことができ、得られるシリカ含有ゴム組成物の硬度に優れる。一方、平均粒子径を $50 \mu\text{m}$ 以下とすることにより、ゴム中でのシリカの分散が良好となり、シリカによる補強効果や低燃費性が向上する。その中でも、タイヤに用いられる場合は、シリカの平均粒子径を $1 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ とするのが好ましい。

#### 【0016】

シリカの粒子径の調整は、特に制限なく公知の方法が使用できる。例えば、ジェットミル、ボールミル、ナラミル、ミクロミル等を使用して、目的とする粒子径が得られるよう適宜調整する乾式粉碎法；ディスパー、ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、コロイドミル等を使用して、目的とする粒子径が得られるよう適宜調整する湿式粉碎法；などの方法が挙げられる。また、湿式粉碎法によりシリカの粒子径を調整する場合は、水、有機溶媒またはゴムラテックス中、もしくはこれらの混合溶液中にて調整することができる。

#### 【0017】

本発明方法においては、シリカの分散性をより向上させる目的で、シリカ含有ゴム組成物にカチオン性物質を含ませてもよい。カチオン性物質としては、米国特許第4,482,657号に記載されているカチオン性物質等を用いることができるが、後述する本発明の脱水方法に適用するにはカチオン性高分子が好ましい。

#### 【0018】

カチオン性高分子は、水に溶解させた際に電離してカチオン性を示す高分子であれば何等制限なく使用することができる。具体的には、例えば、高分子主鎖もしくは側鎖に1～3級のアミノ基及び4級アンモニウム塩基を有する高分子が代表的である。このようなカチオン性高分子としては、例えば、1～3級のアミノ基やそのアンモニウム塩基、および4級のアンモニウム塩基を有するモノマーを重合して得られるものが好適に使用される。さらに、上記した効果を阻害しない範囲で、その他のモノマーと共に重合したものでもよい。

#### 【0019】

カチオン性高分子の具体例としては、ポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、ポリビニルピリジン、ポリアミンスルホン、ポリアリルアミン、ポリジアリルメチルアミン、ポリアミドアミン、ポリアミノアルキルアクリレート、ポリアミノアルキルメタアクリレート、ポリアミノアルキルアクリルアミド、ポリエポキシアミン、ポリアミドポリアミン、ポリエステルポリアミン、ジシアンジアミド・ホルマリン縮合物、ポリアルキレンポリアミン・ジシアンジアミド縮合物等及びそれらのアンモニウム塩、更に、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ポリメタクリル酸エステルメチルクロライド等の4級アンモニウム塩基を有した高分子を挙げることができる。これらのうち、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリジアリルメチルアミン、ポリエポキシアミン、及びそれらのアンモニウム塩が特に好ましい。

**【0020】**

本発明方法で用いる、ゴムラテックスとシリカとの混合物は、ゴムラテックスとシリカの水分散液とを混合して得られるものが好ましい。また、ゴムラテックス中のゴムを、シリカの水分散液中のシリカと共に凝固（共凝固）することにより、シリカ分散性の向上したシリカ含有ゴム組成物が得られるので好ましい。

**【0021】**

上記において、ゴムラテックスとシリカの水分散液とを混合し共凝固すると、シリカ含有ゴム組成物クラムの水分散液（スラリー）が生成する。本発明においては、このシリカ含有ゴム組成物クラムの、スラリー又は、スラリーを水切りして得られるクラム含水物（含水クラム）を押出機に供給し、クラム押出方向に圧力を漸次上昇させつつ押出機内で前記クラムの脱水を行う工程を含むことを特徴とする。

**【0022】**

クラムの脱水を行う押出機は、ゴムや樹脂の混練等に一般的に使用される押出機を用いることができる。具体的には、内部にスクリューが設置された加熱可能なバレルや脱水スリットを有する一軸押出機、二軸押出機などを用いることができる。本発明方法においては、これらの押出機に上記クラムのスラリー又は含水物を投入して脱水する。

**【0023】**

本発明方法においては、上記方法により押出機内でゴム組成物クラムの脱水を行う際に、押出機バレルの内圧をクラムの押出方向に漸次上昇させつつ脱水する工程を経ることを特徴とする。これにより、含水クラムを直接、熱風乾燥や真空乾燥する場合に比較して、低エネルギーでクラムの水分含有量を低減させることができる。

押出機内での脱水時に、押出機バレルの内圧がクラムの押出方向に漸次上昇している状態とは、クラムが押出されている間、押出機の押出しスクリュー先端部側、すなわちクラム吐出口側のバレルの内圧が、押出しスクリュー基端部側のバレルの内圧に比較して、より高くなっている状態をいう。

本発明における別の観点では、押出機バレルの内圧を通常運転時よりも一時的に高い状態を経過させて、前記押出機内で前記クラムの脱水を行うことを特徴とする。これにより、含水クラムを直接、熱風乾燥や真空乾燥する場合に比較して、低エネルギーでクラムの水分含有量を低減させることができる。

このように、押出機内での脱水時に、押出機バレルの内圧をクラムの押出方向に漸次上昇させる方法、あるいは、押出機バレルの内圧を通常運転時よりも一時的に高い状態にする方法としては、特に限定はないが、押出機のクラム吐出口の一部又は全部を一時的に閉塞することによるのが好ましい。また、前記のクラム吐出口を一時的に閉塞させる操作は、クラム脱水工程の初期段階で行うのが好ましい。ただし、クラム脱水工程の途中段階で行っても良い。

クラム吐出口の一部又は全部を一時的に閉塞させて押出機バレルの内圧をクラム押出方向に漸次上昇させると、押出方向に対して凝固クラムが圧縮される状態になり、スクリューの剪断力等により押出機でクラムがペースト状になるのを防ぐことができる。それによってクラムのスラリーや含水物中の水分が効率的に除去される。

**【0024】**

上記において、押出機のクラム吐出口の一部又は全部を一時的に閉塞させる方法としては、押出機内のクラム吐出口近傍に充填剤を充填させる方法が好ましい。この方法によれば、充填剤の種類や充填量等によりクラム吐出口の閉塞の度合いを調整することが可能となる。また、充填剤の充填は、クラムの脱水の直前に行い、充填による閉塞操作は脱水工程の初期に行うのが好ましい。

**【0025】**

上記において、閉塞に用いる充填剤としては、ゴム、樹脂及び氷の少なくともいずれかを含むものが好ましい。

充填剤に用いるゴムとしては、ステレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエ

ンゴム、アクリルゴム、水素化アクリロニトリル-ブタジエンゴム、フッ素ゴム、シリコングムなどのゴム；これらのゴムにカーボンブラックやシリカなどのフィラーを混合したゴム組成物；などが挙げられる。

充填剤に用いる樹脂としては、ハイスクレン樹脂、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン・ブタジエン樹脂、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニル樹脂、シクロオレフィン系樹脂；これらの樹脂にガラス纖維やカーボン纖維等のフィラーを混合した樹脂組成物；などが挙げられる。これらのゴムや樹脂等は、単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

これらの充填剤の形状や大きさに制限はない。押出機の投入口から添加できるものであればよく、閉塞させる度合いに応じて適宜に選択できる。例えば、ゴムの場合はクラム、樹脂の場合はペレットなどを用いることができ、異なる形状や大きさのものを組み合わせて使用することができる。

また、ゴムは、本発明方法で脱水するシリカ含有ゴムと同種のゴムを用いてもよい。

#### 【0026】

押出機に上記充填剤を充填させる方法としては、例えば、上記のゴムのクラム、樹脂粉末、樹脂ペレット等を押出機に投入し、吐出口を封止せずに通常の方法でこれらの充填剤を押し出す。投入した充填剤が概ね吐出された時点で押出機の運転を停止すれば、通常は吐出口近傍に充填剤が残存するので、そのままの状態でシリカ含有ゴム組成物クラムを投入して押出機の運転を再開させ、脱水を行えばよい。

尚、充填剤が氷である場合には、吐出口近傍に残った氷が融けないうちにクラムの押し出しを開始させる。

#### 【0027】

上記方法により最終的に得られるシリカ含有ゴム組成物の含水率は、好ましくは50重量%以下、より好ましくは30重量%以下、特に好ましくは20重量%以下である。脱水後のクラムの含水率が高すぎる場合、乾燥工程で乾燥に必要なエネルギーが増大し好ましくない。さらに、脱水後のクラムの含水率が高すぎる場合、乾燥工程で十分乾燥させることができない場合がある。乾燥方法は、ゴムの乾燥に使用されるものであれば特に制限はない。たとえば、熱風乾燥機、真空乾燥機、エクスパンダードライヤー等が使用できる。

#### 【0028】

押し出しによる脱水の際には、オルガノポリシロキサンやポリエーテル系重合体をシリカ含有ゴム組成物に添加してもよい。シリカ含有ゴム組成物クラムの含水率が低下すると粘度が高くなるが、オルガノポリシロキサンやポリエーテル系重合体を添加することでゴムクラムの粘度が低下し、押出機の動力負荷を小さくすることができる。これらオルガノポリシロキサンは、重合度3～10,000のものが好ましく、メトキシ基、ヒドロキシル基、アミノ基、アルコキシ基、エポキシ基、カルボニル基、スルフィド基、スルホニル基、ニトリル基などの官能基を有することが好ましい。またポリエーテル系重合体は、主鎖にエーテル結合を有する重合体であり、例えば、アルキレンオキシド、エピハロヒドリン、不飽和エポキシドなどのオキシラン化合物の重合体であり、分子量100～10,000,000のものが好ましい。これらは単独で、あるいは2種類以上を組み合わせて使用することができる。

添加量は、押出機の動力の負荷を低減できる範囲で加えればよく、シリカ100重量部に対して0.1～50重量部の範囲が好ましい。添加方法は特に制限されず、押出機による脱水工程までに添加できればどこでもよく、押出機バレルから投入する方法、脱水前のクラムに添加する方法、共凝固工程で添加する方法、ゴムラテックスに予め添加する方法、シリカの分散液に予め添加する方法などが挙げられる。精度よく添加するには共凝固前のゴムラテックスに予め添加するのが好ましい。

#### 【0029】

本発明方法においては、ゴム組成物にさらにシランカップリング剤を配合してもよい。シランカップリング剤を配合することで、シリカによる補強効果および低燃費性がさらに

改善される。シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリエトキシシラン、 $\beta$ -（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、N-（ $\beta$ -アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、ビス（3-（トリエトキシシリル）プロピル）テトラスルフィド、ビス（3-（トリエトキシシリル）プロピル）ジスルフィドなど； $\gamma$ -トリメトキシシリルプロピルジメチルチオカルバミルテトラスルフィド、 $\gamma$ -トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルテトラスルフィドなどのテトラスルフィド類など；が挙げられる。これらのシランカップリング剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

### 【0030】

本発明方法で得られるシリカ含有ゴム組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、カーボンブラック等の補強剤；タルク、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム等のフィラー；老化防止剤；活性剤；可塑剤等の配合剤を適宜配合してもよい。

カーボンブラックとしては、例えば、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サマルブラック、チャンネルブラック、グラファイトなどを用いることができる。これらの中でも、特にファーネスブラックが好ましい。補強剤としては、カーボンブラック、カーボンブラック表面にシリカを担持させたカーボンシリカデュアル・フェイズ・フィラーを配合してもよい。補強剤の総量は、ゴム100重量部に対し20～200重量部が好ましく、所望の濃度となるように用いればよい。また、本発明のシリカ含有ゴム組成物に用いたシリカと異なる比表面積や吸油量のシリカを配合してもよい。

### 【0031】

本発明方法により得られるシリカ含有ゴム組成物は、架橋剤を配合して架橋成形することにより特にタイヤ用として好適な架橋成形物とすることができます。架橋剤としては、例えば、粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、不溶性硫黄、高分散性硫黄などの硫黄；一塩化硫黄、二塩化硫黄などのハロゲン化硫黄；ジクミルパーオキシド、ジターシャリブチルパーオキシドなどの有機過酸化物；p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシムなどのキノンジオキシム；トリエチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、4, 4'-メチレンビス-0-クロロアニリンなどの有機多価アミン化合物；メチロール基をもったアルキルフェノール樹脂；などが挙げられる。これらの中でも、硫黄が好ましい。これらの架橋剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いられる。架橋剤の配合量は、ゴム100重量部に対して、好ましくは0.3～10重量部、より好ましくは0.5～5重量部である。

### 【0032】

また、上記架橋剤に架橋促進剤や架橋活性化剤を併用することができる。架橋促進剤としては、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N, N'-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドなどのスルフェンアミド系架橋促進剤；ジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン、オルトトリルビグアニジンなどのグアニジン系架橋促進剤；ジエチルチオウレアなどのチオウレア系架橋促進剤；2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジスルフィド、2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩などのチアゾール系架橋促進剤；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィドなどのチウラム系架橋促進剤；ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛などのジチオカルバミン酸系架橋促進剤；イソプロピルキサントゲン酸ナトリウム、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛、ブチルキサントゲン酸亜鉛などのキサントゲン酸系架橋促進剤；などの架橋促進剤が挙げられる。これらの架橋促進剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いられるが、スルフェンアミド系架橋促進剤を含むものが好ましい。架橋促進剤の配合量は、ゴム100重量部に対して、好ましくは0.3～10重量部、より好ましくは0.5～5重量部である。

### 【0033】

本発明方法により得られるシリカ含有ゴム組成物は、例えば、トレッド、アンダートレッド、カーカス、サイドウォール、ピード部などのタイヤ用部材；ホース、窓枠、ベルト、靴底、防振ゴム、自動車部品、免震ゴムなどのゴム部材；耐衝撃性ポリスチレン、A B S樹脂等の樹脂強化ゴム部材；などに利用できる。なかでも、タイヤ用部材として好適であり、低燃費タイヤのタイヤトレッドとして特に好適である。

### 【実施例】

#### 【0034】

本発明をさらに具体的に説明するために、以下に実施例および比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、特に示さない限り、「部」及び「%」は重量基準である。実施例および比較例における各種物性は、下記の方法により測定した。

#### 【0035】

##### (1) シリカ含有率

シリカ含有率は、熱分析装置TG／DTA（セイコー電子工業製TG／DTA320）を用いて、乾燥試料の空气中での熱分解後の残分率及び150℃までの重量減少率を測定し、下記式を用いて算出した。実施例では、ゴム100部に対する量（部。重量基準）に換算して記載した。測定条件は、空气中で昇温速度20℃/min、到達温度600℃での保持時間20分で行った。

$$\text{シリカ含有率} (\%) = \frac{\text{熱分解残分率}}{[100 - (150\text{℃までの重量減少率})]} \times 100$$

##### (2) クラム含水率

シリカ含有ゴム組成物の脱水効率の評価として、押出機への投入直前と押出機からの吐出直後のクラムの含水率を測定した。具体的には、クラムを120℃で3時間乾燥し、その前後の重量減少量を乾燥前のクラム重量で除し、100倍することにより、%単位で求めた。

##### (3) シリカによる補強効果

シリカ含有ゴム組成物を用い、JIS K6251により100%モジュラス及び300%モジュラスを測定した。さらに300%伸張時応力(MPa)と100%伸張時応力(MPa)の比率を計算した。これらの特性は、下記基準サンプルを100とする指数(補強性指数)で表示した。これらの値が大きいほどシリカの分散が良好でシリカによる補強効果に優れることを示す。

##### (4) 低燃費性

シリカ含有ゴム組成物を、レオメトリックス社製造RDA-IIを用い、1Hzの条件下、50℃におけるねじれを0.05%から10%の範囲で測定した。10%ねじれでのG'の値と0.1%ねじれでのG'の値の差を△G'として求めた。この特性は、下記基準サンプルを100とする指数で表示(低燃費性指数)した。これらの値が小さいと低燃費性に優れることを示す。

##### (5) 濡潤路面でのグリップ性

シリカ含有ゴム組成物を、レオメトリックス社製造RDA-IIを用い、-10℃、0.5%ねじれ、20Hzの条件下、G"/G\*<sup>2</sup>を測定した。下記基準サンプルを100とする指数(グリップ性指数)で表示した。これらの値が大きいほど濡潤路面でのグリップ性に優れることを示す。

#### 【0036】

##### (ゴム製造例1)

攪拌機付き耐圧反応器に脱イオン水200部、ロジン酸石鹼1.5部、脂肪酸石鹼2.1部、单量体として1,3-ブタジエン72部、スチレン28部、およびt-アクリル酸メチルカプタン0.20部を仕込んだ。反応器温度を10℃とし、重合開始剤としてジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド0.03部、ソディウム・ホルムアルデヒド・スルホキシレート0.04部を、および、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.01部と硫酸第二鉄0.03部とを反応器に添加して重合を開始した。重合転化率が45%に達し

た時点で、*t*-ドデシルメルカプタン0.05部を添加して反応を継続させた。重合転化率が70%に達した時点で、ジエチルヒドロキシルアミンを0.05部添加して反応を停止させた。

### 【0037】

次に、未反応単量体を水蒸気蒸留により除去した後、重合体100部に対して、老化防止剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート0.8部および2,4-ビス(*n*-オクチルチオメチル)-6-メチルフェノール0.12部を30%乳化水溶液にして添加し、重合体ラテックス(R1)を得た。

次に、重合体ラテックス(R1)の一部を取り出し、硫酸でpH3~5になるように調整しながら、塩化ナトリウムにより、50℃で重合体ラテックスを凝固し、クラム状の重合体を得た。

次に、得られたクラム状の重合体を80℃の熱風乾燥機で乾燥し、固体ゴムを得た。得られたゴムのスチレン量は23.5%で、ムーニー粘度は52であった。

### 【0038】

#### (ゴム製造例2)

反応器に仕込み又は添加する各成分の量を以下に変えたこと以外は製造例1と同様の方法で重合反応を行った。1,3-ブタジエン57.5部、スチレン42.5部、*t*-ドデシルメルカプタン0.12部(最初の仕込量)、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド0.1部、ソディウム・ホルムアルデヒド・スルホキシレート0.06部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.014部、硫酸第二鉄0.02部。

### 【0039】

次に、未反応単量体を水蒸気蒸留により除去した後、重合体100部に対して、老化防止剤として、N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン0.21部と2,2,4-トリメチル-1,2-ジハイドロキノリン0.14部を60%乳化水溶液にして添加し、重合体ラテックス(R2)を得た。

次に、重合体ラテックス(R2)の一部を取り出し、重合体ラテックス中の重合体100部に対して、伸展油としてEnerthene 1849A(ブリティッシュペトロリアム社製)を脂肪酸石鹼により66%乳化水溶液として37.5部を添加した。その後、これを硫酸でpH3~5になるように調整しながら、塩化ナトリウムにより、60℃で、伸展油を含む重合体ラテックスを凝固し、クラム状の重合体を得た。

次に、得られたクラム状の重合体を80℃の熱風乾燥機で乾燥し、固体ゴムを得た。得られたゴムのスチレン量は35.0%で、ムーニー粘度は49であった。

### 【0040】

#### (シリカ製造例1)

温度調節機付きの1m<sup>3</sup>の反応容器に、珪酸ナトリウム水溶液(SiO<sub>2</sub>濃度:10g/L、モル比:SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O=3.41)150Lを投入し、95℃に昇温した。

次に、22%硫酸78Lと、珪酸ナトリウム水溶液(SiO<sub>2</sub>濃度:90g/L、モル比:SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O=3.41)461Lとを、同時に190分かけて投入した。10分間熟成後、22%硫酸15Lを15分で投入した。上記反応は反応液温度を95℃に保持し、反応液を常時攪拌しながら行い、最終的に反応液のpHが3.1のシリカスラリーを得た。これをフィルタープレスでろ過、水洗し、シリカ固体分が27%のシリカ湿ケーク(A)を得た。得られたシリカ湿ケーク(A)の一部を乾燥して得たシリカ粉末のBET比表面積(S<sub>BET</sub>)は100m<sup>2</sup>/g、CTAB比表面積(S<sub>CTAB</sub>)は93m<sup>2</sup>/g、吸油量は165ml/100gであった。

### 【0041】

#### (シリカ製造例2)

珪酸ナトリウム水溶液の投入量を224Lとし、90℃まで昇温した以外は、製造例1と同じ反応容器及び珪酸ナトリウム水溶液を用いた。

次に、22%硫酸と珪酸ナトリウム水溶液の投入量をそれぞれ76L及び452Lとし、これらの投入時間を125分とし、10分間の熟成後、22%硫酸の投入量を17Lとし、反応液温度を90℃に保持した以外は、製造例1と同様にして、pHが3.2のシリカスラリーを得た。

次に、製造例1と同様にして、シリカ固形分が24%のシリカ湿ケーキ（B）を得た。得られたシリカ湿ケーキ（B）の一部を乾燥して得たシリカ粉末のBET比表面積（ $S_{BET}$ ）は $150\text{m}^2/\text{g}$ 、CTAB比表面積（ $S_{CTAB}$ ）は $138\text{m}^2/\text{g}$ 、吸油量は $177\text{ml}/100\text{g}$ であった。

#### 【0042】

##### (シリカ水性懸濁液製造例1)

上記シリカ製造例1で得られたシリカ湿ケーキ（A）に、シリカ濃度が15%となるように純水とカチオン性高分子（重量平均分子量が2万のポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド）の3%水溶液をシリカに対してカチオン性高分子が3%となるように加え、ホモジナイザーを用いて20分間攪拌混合し、シリカ水性懸濁液（I）を得た。該水性懸濁液のpHは3.5、水性懸濁液中のシリカの平均粒子径は $16\mu\text{m}$ であった。

#### 【0043】

##### (シリカ水性懸濁液製造例2)

シリカ製造例2で得られたシリカ湿ケーキ（B）に、シリカ濃度が15%となるように純水とカチオン性高分子（製造例1と同じ）の3%水溶液をシリカに対してカチオン性高分子が4%となるように加えた以外は、製造例1と同様にして、シリカ水性懸濁液（II）を得た。該水性懸濁液のpHは3.4、水性懸濁液中のシリカの平均粒子径は $16\mu\text{m}$ であった。

#### 【0044】

##### (シリカとゴムの共凝固クラム製造例1)

ゴムの製造例1で得られた重合体ラテックス（R1）（固形分23%）720部を純水2000部で希釈し、攪拌しながら50℃に昇温させた。次いで、上記希釈されたラテックスに、シリカ水性懸濁液（I）520部を添加攪拌してゴムラテックスとシリカとの混合物（一部凝固状態）を調整した。混合液のpHは7.5であった。

次に、上記混合物に10%硫酸を添加し重合体ラテックスとシリカとを完全に共凝固させ、シリカ含有ゴムの凝固クラム（A）を得た。混合液の最終的なpHは6.7であった。なお、混合液の温度は50℃に維持して行った。凝固クラム（A）を水洗し40メッシュの金網で回収した。クラムの含水率は58%であった。さらに、その乾燥物を用いてシリカ含有率を測定した結果、SBR100部に対して47部であった。

#### 【0045】

##### (シリカとゴムの共凝固クラム製造例2)

ゴム製造例2で得られた重合体ラテックス（R2）（固形分23%）720部と脂肪酸石鹼により伸展油Enerthene 1849A（ブリティッシュペトロリアム社製）62部とポリシロキサンFZ3704（日本ユニカ社製）5部とを66%乳化水溶液として混合した。この混合液を純水2000部で希釈し、60℃に昇温させた。次いで、上記希釈されたラテックスにシリカ水性懸濁液（II）750部を攪拌下、添加した。次いで、この混合液に10%硫酸を添加し重合体ラテックスとシリカとを完全に共凝固させ、シリカ含有ゴムの凝固クラム（B）を得た。混合液の最終的なpHは6.8であった。なお、混合液の温度は60℃に維持して行った。この凝固クラム（B）を水洗し40メッシュの金網で回収した。クラムの含水率は65%であった。このクラムの一部を取り出し、乾燥させて、シリカ含有率を測定した結果、SBR100部に対して68部であった。

#### 【0046】

##### (実施例1、2)

本実施例では、凝固クラムの脱水を行う装置として、スクリュー全長L=890mm、脱水ゾーン482mm、脱水ゾーンでの圧縮比が1.45倍、スリット間隔0.1mmの一軸押出機を用いた。一軸押出機のスクリューは100rpmで回転させ、クラム吐出口

である出口コーンの開度（スクリューに装着したテーパープッシュとアウターケース出口間隔）を1.5 mmとし、脱水ゾーンを36 °Cに加熱し脱水を実施した。

前記凝固クラム（A）及び（B）をそれぞれ前記押出機供給口より投入する前に、押出機内部にハイスクレン樹脂（Nipol 2057S；日本ゼオン社製）を投入し、押出し、該ハイスクレン樹脂の全てが押出機から排出される前に運転を止めた。押出機出口コーン部に同ハイスクレン樹脂が付着している状態で、そのまま凝固クラム（A）及び（B）をそれぞれ上記一軸押出機に投入し、上記条件で脱水を行った。押出機出口から吐出されたシリカ含有ゴム組成物の温度、および含水率を表1に示す。吐出されたシリカ含有ゴム組成物は、いずれも直径5 mm程度、長さ20 mm程度の紐状であった。

【0047】

【表1】

表1 押出機出口でのクラムの温度および含水率

	凝固クラム	温度 (°C)	押出機投入時 含水率 (%)	押出機出口 含水率 (%)	△含水率 (%)
実施例1	(A)	74	58	10.8	47.2
	(B)	78	65	18.5	46.5
実施例2	(A)	74	58	11.3	46.7
	(B)	77	65	18.7	46.3
実施例3	(A)	36	58	57.3	0.7
	(B)	36	62	60.5	1.5
比較例1	(A)				
	(B)				
比較例2	(A)				
	(B)				

## 【0048】

(実施例3、4)

凝固クラム（A）及び（B）の脱水の前に、押出機に氷を投入した。出口コーン部に氷が付着した状態で、氷が解ける前に、実施例1、2と同様の条件で脱水を行った。押出機出口から吐出されたシリカ含有ゴム組成物の温度、および含水率を表1に示す。排出されたシリカ含有ゴム組成物の形状は、実施例1、2と同様であった。

## 【0049】

(比較例1、2)

凝固クラム（A）及び（B）の脱水の前に、実施例3、4で行ったように押出機に氷を投入したが、出口コーン部の氷を完全に融解させ、出口コーン部に付着物のない状態で各クラムの脱水を行った。押出機出口から排出されたシリカ含有ゴム組成物の温度、および含水率を表1に示す。排出されたシリカ含有ゴム組成物は、いずれもペースト状態であり、固体クラムは得られなかった。

## 【0050】

考察

以上、実施例1～4より、押出機のクラム吐出口をハイスクレン樹脂や氷で一時的に閉塞させ、押出機バレルの内圧をクラムの押出方向に漸次上昇させつつ脱水を行った場合には、凝固クラムの脱水が効率よく行われ、含水率の低い固形状のクラムが得られることがわかる。一方、比較例1及び2より、押出機のクラム吐出口を閉塞させず、押出機のクラム吐出口側のバレル内圧が、押出スクリュー基端側のバレル内圧に比較して通常運転時よりも高くなっている状態を一切経ないで脱水を行った場合には、クラムはペースト状となり、脱水は殆ど行われない。

## 【0051】

(実施例5)

実施例1で得られたシリカ含有ゴム組成物を熱風乾燥させ、含水率を0.6%まで低下させた。このゴム組成物148部に、シランカップリング剤（Si69、デグッサ社製）2.5部、パラフィンワックス1部、ステアリン酸2部、亜鉛華（粒度0.4μm、亜鉛華#1：本荘ケミカル社製）3部、老化防止剤（ノクラック6C：大内新興社製）2部を50℃に設定したオープンロールで混合し、得られた混合物をバンバリーミキサー（東洋精機製ラボプラスミル型式100C ミキサー・タイプB-250）に移し、2分間混練した。混練終了時の温度は150℃であった。次いで、混合物を再び50℃に設定したオープンロールに戻し、硫黄1.8部および架橋促進剤（CBS：N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド1.7部とDPG：ジフェニルグアニジン0.8部）とを添加して混練した後、混合物（シリカ含有ゴム組成物）をシート状にして取り出した。得られたシリカ含有ゴム組成物シートを160℃で15分プレス加硫して試験片を作製し、上記方法によりシリカによる補強効果を評価した。尚、基準サンプルとして、実施例1で得られたシリカ含有ゴム組成物に代えて、ゴム製造例1で、シリカと共に凝固せずに単独で凝固させて得られた固体ゴム100部及びシリカ製造例1で得られたシリカ粉末48部を用い、さらに、シランカップリング剤量を3部に、DPG量を0.5部に、それぞれ変えたこと以外は、上記と同じ方法で試験片を得、シリカの補強効果、低燃費性、グリップ性を測定し基準値（100）とした。

その結果、シリカ含有組成物は、基準サンプルに対して100%モジュラスが104、300%モジュラスが114、モジュラス比116であり、シリカによる補強効果に優れることが確認された。さらに低燃費性が83、グリップ性が113であり、低燃費性や湿潤路面でのグリップ性が向上することが確認された。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 シリカによる補強効果が大きいシリカ含有ゴム組成物を、工業的に有利に低エネルギーで製造する方法を提供すること。

【解決手段】 ゴムラテックスとシリカとの混合物を共凝固して得られるシリカ含有ゴム組成物クラムの、スラリー又は含水物を押出機に供給し、クラム押出方向に圧力を漸次上昇させつつ押出機内で前記クラムの脱水を行う工程を含むシリカ含有ゴム組成物の製造方法。

【選択図】 なし

## 認定・付力印青幸良

特許出願の番号	特願 2003-298724
受付番号	50301386582
書類名	特許願
担当官	大竹 仁美 4128
作成日	平成 15 年 8 月 28 日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000229117
【住所又は居所】	東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号
【氏名又は名称】	日本ゼオン株式会社

## 【特許出願人】

【識別番号】	000003182
【住所又は居所】	山口県周南市御影町 1 番 1 号
【氏名又は名称】	株式会社トクヤマ

## 【代理人】

【識別番号】	100097180
【住所又は居所】	東京都千代田区猿楽町 2 丁目 1 番 1 号 桐山ビル 前田・西出国際特許事務所
【氏名又は名称】	前田 均

## 【代理人】

【識別番号】	100099900
【住所又は居所】	東京都千代田区猿楽町 2 丁目 1 番 1 号 桐山ビル 前田・西出国際特許事務所
【氏名又は名称】	西出 真吾

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100117927
【住所又は居所】	東京都千代田区猿楽町 2 丁目 1 番 1 号 桐山ビル
【氏名又は名称】	佐藤 美樹

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100111419
【住所又は居所】	東京都千代田区猿楽町 2 丁目 1 番 1 号 桐山ビル 前田・西出国際特許事務所
【氏名又は名称】	大倉 宏一郎

特願 2003-298724

出願人履歴情報

識別番号 [000229117]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号  
氏名 日本ゼオン株式会社

特願 2003-298724

出願人履歴情報

識別番号 [000003182]

1. 変更年月日 2003年 4月23日

[変更理由] 住所変更

住所 山口県周南市御影町1番1号  
氏名 株式会社トクヤマ